

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328346

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C04B 24/26			C04B 24/26	F E
24/18			24/18	
24/22			24/22	
24/30			24/30	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全13頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平9-82936	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月1日	(72) 発明者	枚田 健 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式 会社日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平8-80382	(72) 発明者	湯浅 務 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式 会社日本触媒内
(32) 優先日	平8(1996)4月3日	(72) 発明者	塩手 勝久 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式 会社日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤、セメントの分散方法およびセメント組成物

(57) 【要約】

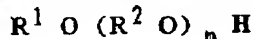
【課題】 優れた減水性能を維持しながら、過大な空気連行性を制御できるセメント分散剤、セメントの分散方法およびセメント組成物を提供する。

【解決手段】 アルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換法によって得られるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体を含む単量体成分を重合して得られる重合体を含むセメント分散剤および該セメント分散剤を、少なくともセメントおよび水よりなるセメント組成物に配合してなるセメントの分散方法および該セメント分散剤、セメントおよび水よりなるセメント組成物。

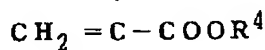
1

【特許請求の範囲】

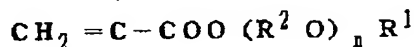
【請求項1】 エステル交換法によって得られるアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体を含む単量体成分を重合して得られる



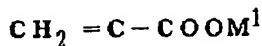
（ただし、式中、 R^1 は炭素原子数1～22のアルキル基、 $R^2 O$ は炭素原子数2～4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付



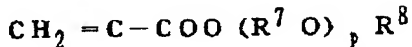
（ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、また R^4 は炭素原子数1～22のアルキル基または炭素原子数3～12のシクロアルキル基を表わす。）で示される（メタ）アクリル酸エステルとを、塩基性触媒



（ただし、式中、 R^1 、 $R^2 O$ および R^3 は前記のとおりであり、また n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～100の数を表わす。）で示されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル



（ただし、式中、 R^3 は前記のとおりであり、また M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。）で示される（メタ）アクリル酸（塩）単量体（b）95～5重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な単量体（c）0～50重量%（ただし、（a）、（b）および（c）の合計は100重量%である。）を用いて導かれた重合体



（ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 $R^7 O$ は炭素原子数2～4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R^8 は炭素原子数1～22のアルキル基であり、ま

2

重合体を含むセメント分散剤。

【請求項2】 一般式（1）

【化1】

（1）

加していてもよく、 m はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～100の数を表わす。）で示されるアルコキシポリアルキレングリコールと、一般式（2）

【化2】

（2）

の存在下にエステル交換反応に供して得られる一般式（3）

【化3】

（3）

酸エステル系単量体（a）5～95重量%、

一般式（4）

【化4】

（4）

（A）および/または該重合体（A）をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩（B）を含むセメント分散剤。

【請求項3】 一般式（3）で示されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体（a）が、一般式（5）

【化5】

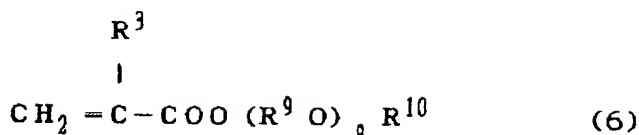
（5）

た p はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～97の整数を表わす。）で示される第1のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート（ a^1 ）と、一般式（6）

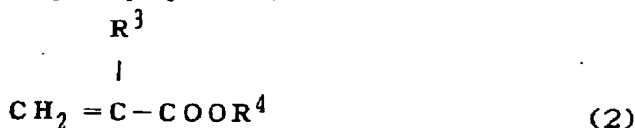
【化6】

40

50



(ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 R^9 Oは炭素原子数2～4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R^{10} は炭素原子数1～22のアルキル基であり、またqはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、4～100の整数を表わし、 $p \neq q$ かつ $q-p \geq 3$ であ



(ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、また R^4 は炭素原子数1～22のアルキル基または炭素原子数3～12のシクロアルキル基を表わす。)で

示される(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換反応により得られる請求項3に記載のセメント分散剤。

【請求項5】 該第1のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a^1)と該第2のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a^2)との重量比は5:95～95:5である請求項3に記載のセメント分散剤。

【請求項6】 R^2 Oは炭素原子数2～3のオキシアルキレン基であり、また R^1 は炭素原子数1～12アルキル基である請求項2に記載のセメント分散剤。

【請求項7】 R^3 はメチル基である請求項6に記載のセメント分散剤。

【請求項8】 一般式において M^1 は水素原子または一価金属原子である請求項2に記載のセメント分散剤。

【請求項9】 さらに、ナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤を配合してなる請求項1～8のいずれか一つに記載のセメント分散剤。

【請求項11】 請求項1～9のいずれか一つに記載のセメント分散剤を、少なくともセメントおよび水よりなるセメント組成物に配合してなるセメントの分散方法。

【請求項12】 該セメント分散剤がセメントに対して0.01～1.0重量%であり、また、水/セメントの重量比が0.15～0.7である請求項11に記載のセメントの分散方法。

【請求項13】 請求項1～9のいずれか一つに記載のセメント分散剤、セメントおよび水よりなるセメント組

成物。)で示される第2のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a^2)との混合物である請求項2に記載のセメント分散剤。

【請求項4】 該混合物は、相当するアルコキシポリアルキレングリコールの混合物と、一般式(2)

【化7】

成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント分散剤、セメントの分散方法およびセメント組成物に関するものである。さらに詳しくは、減水性能に優れ、かつ適度な空気連行性と良好なスランプ保持性能を備えたセメント分散剤、セメントの分散方法およびセメント組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】1981年にコンクリート構造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量を減らしてその耐久性と施工性を向上させることが強く求められている。

【0003】したがって、本発明の目的は、セメント分散剤、セメントの分散方法およびセメント組成物の製造方法を提供することにある。

【0004】本発明の他の目的は、ポリカルボン酸系に特有の秀でた減水性能を維持しながら、過大な空気連行性を制御できるセメント分散剤、セメントの分散方法およびセメント組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記(1)～(13)によって達成される。

【0006】(1) エステル交換法によって得られるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体を含む単量体成分を重合して得られる重合体を含むセメント分散剤。

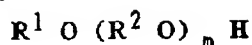
【0007】(2) 一般式(1)

【0008】

【化8】

5

6



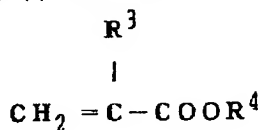
(1)

【0009】(ただし、式中、 R^1 は炭素原子数1~22のアルキル基、 $R^2 O$ は炭素原子数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、 m はオキシアルキレン

基の平均付加モル数であり、1~100の数を表わす。)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールと、一般式(2)

【0010】

【化9】



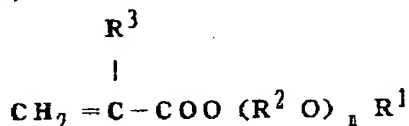
(2)

【0011】(ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、また R^4 は炭素原子数1~22のアルキル基または炭素原子数3~12のシクロアルキル基を表わす。)で示される(メタ)アクリル酸エステルと

を、塩基性触媒の存在下にエステル交換反応に供して得られる一般式(3)

【0012】

【化10】



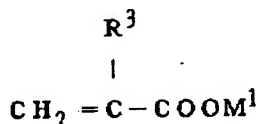
(3)

【0013】(ただし、式中、 R^1 、 $R^2 O$ および R^3 は前記のとおりであり、また n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~100の数を表わす。)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メ

タ)アクリル酸エステル系単量体(a)5~95重量%、一般式(4)

【0014】

【化11】



(4)

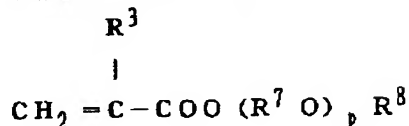
【0015】(ただし、式中、 R^3 は前記のとおりであり、また M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示される(メタ)アクリル酸(塩)単量体(b)95~5重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な単量体(c)0~50重量%(ただし、(a)、(b)および(c)の合計は100重量%である。)を用いて導かれた重合体(A)および/または該重合体(A)をさらに

アルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(B)を含むセメント分散剤。

【0016】(3) 一般式(3)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)が、一般式(5)

【0017】

【化12】



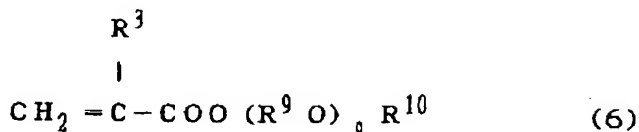
(5)

【0018】(ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 $R^7 O$ は炭素原子数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R^8 は炭素原子数1~22のアルキル基であり、また p はオキシアルキレン基の平均付加モル数

であり、1~97の整数を表わす。)で示される第1のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a^1)と、一般式(6)

【0019】

【化13】



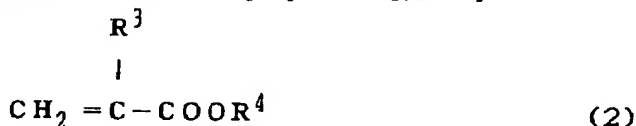
【0020】(ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 $R^9 O$ は炭素原子数2～4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R^{10} は炭素原子数1～22のアルキル基であり、また q はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、4～100の整数を表わし、 $p \neq q$ かつ $q - p$

≥3である。)で示される第2のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a^2)との混合物である前記(2)に記載のセメント分散剤。

【0021】(4) 該混合物は、相当するアルコキシポリアルキレングリコールの混合物と、一般式(2)

【0022】

【化14】



【0023】(ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、また R^4 は炭素原子数1～22のアルキル基または炭素原子数3～12のシクロアルキル基を表わす。)で示される(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換反応により得られる前記(3)に記載のセメント分散剤。

【0024】(5) 該第1のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a^1)と該第2のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a^2)との重量比は5:95～95:5である前記(3)に記載のセメント分散剤。

【0025】(6) $R^2 O$ は炭素原子数2～3のオキシアルキレン基であり、また R^1 は炭素原子数1～12アルキル基である前記(2)に記載のセメント分散剤。

【0026】(7) R^3 はメチル基である前記(6)に記載のセメント分散剤。

【0027】(8) 一般式(4)において M^1 は水素原子または一価金属原子である前記(2)に記載のセメント分散剤。

【0028】(9) さらに、ナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびリグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤を配合してなる前記(1)～(8)のいずれか一つに記載のセメント分散剤。

【0029】(11) 前記(1)～(9)のいずれか一つに記載のセメント分散剤を、少なくともセメントおよび水よりなるセメント組成物に配合してなるセメントの分散方法。

【0030】(12) 該セメント分散剤がセメントに対して0.01～1.0重量%であり、また、水/セメントの重量比が0.15～0.7である前記(11)に

記載のセメントの分散方法。

【0031】(13) 前記(1)～(9)のいずれか一つに記載のセメント分散剤、セメントおよび水よりなるセメント組成物。

【0032】

【発明の実施の形態】まず、本発明によるセメント分散剤、セメントの分散方法およびセメント組成物において使用されるセメント分散剤は、エステル交換法によって得られるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体を含む単量体成分を重合して得られる重合体よりなるものである。

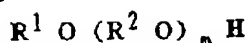
【0033】このようなセメント分散剤として代表的なものとしては、例えば、一般式(1)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールと、一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸エステルとを、塩基性触媒の存在下にエステル交換反応に供して得られる一般式(3)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)5～95重量%、好ましくは50～94重量%、さらに好ましくは60～93重量%、一般式(4)で示される(メタ)アクリル酸(塩)単量体(b)95～5重量%、好ましくは50～6重量%、さらに好ましくは40～7重量%およびこれらの単量体と共重合可能な単量体(c)0～50重量%、好ましくは0～30重量%、さらに好ましくは0～10重量%(ただし、(a)、(b)および(c)の合計は100重量%である。)を用いて導かれた重合体(A)および/または該重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(B)よりなるものがある。

【0034】一般式(1)

【0035】

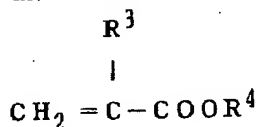
【化15】

9



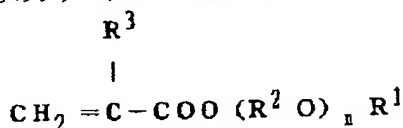
(1)

【0036】同一般式(1)において、 R^1 は炭素原子数1~22、好ましくは1~12のアルキル基、 $R^2 O$ は炭素原子数2~4、好ましくは2~3のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、 m はオキシアルキレン基の



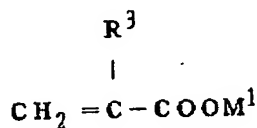
(2)

【0039】同一般式(2)において、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、また R^4 は炭素原子数1~22、好ましくは1~12のアルキル基または炭素原子数3~12、好ましくは4~8のシクロアルキル基を表わ



(3)

【0041】同一般式(3)において、 R^1 、 $R^2 O$ および R^3 は前記のとおりであり、また n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~100、好ましくは1~50の数を表わす。



(4)

【0044】同一般式(4)において、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、また M^1 は水素原子、一価金属原子、例えばナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子、二価金属原子、例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子、アンモニウム基または有機アミン基、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、イソプロピルアミン等であり、好ましくは水素原子または一価金属原子である。

【0045】アルコキシポリアルキレングリコールと、(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換反応は、塩基性触媒の存在下に40~150℃の温度で1~20時間、好ましくは1~10時間行なわれる。また、さらに必要があれば、減圧下にエステル交換反応を進めることもできる。

【0046】一般に、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)を得るには、本発明のごとく塩基性触媒の存在下にアルコ

平均付加モル数であり、1~100、好ましくは1~50の数を表わす。

【0037】一般式(2)

【0038】

【化16】

す。

【0040】

【化17】

【0042】一般式(4)

【0043】

【化18】

キシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸エステルとをエステル交換させるか、あるいは、酸触媒の存在下にアルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とをエステル化させる方法が知られている。

【0047】本発明のエステル交換反応により得られるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)を含有する単量体成分を重合して得られる重合体では、減水性能が大幅に改善されること、さらには驚くべきことに単量体(a)を得るまでの反応時間が大幅に短縮でき工業的にも優位性があること、を見出し、本発明を完成するに至った。酸触媒によるエステル化反応に比べて塩基性触媒によるエステル交換反応が、このように減水性能に好結果をもたらす理由は不明だが、エステル交換反応では副反応を抑制できるのが理由の一つかもしれない。酸触媒によるエステル化反応ではアルコキシポリアルキレングリコール(1)のエーテル開裂により両末端に水酸基を持つ(ポリ)アルキレングリコールが副生し、これが、(メタ)

アクリル酸とのエステル化反応で二官能のジ(メタ)アクリル酸エステル系単量体となる。そして、これは、次工程の重合反応で架橋剤として作用し、セメント分散性能の乏しい、高分子量架橋ポリマーを与える。しかし、このような考え方によって本発明のセメント分散剤がなら制限を受けるものではない。

【0048】アルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換反応において、(メタ)アクリル酸エステル/アルコキシポリアルキレングリコールのモル比は1/1~20/1、特に1/1~10/1の範囲内が好ましい。1/1未満ではエステル交換反応の転化率が低く、20/1を超える量では反応装置等が大きくなり好ましくない。

【0049】本発明において行なわれるエステル交換反応に使用される塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；ナトリウムメトキシライド、ナトリウムエトキシライド、ナトリウムイソプロポキシライド、カリウムメトキシライド、カリウムエトキシライド、カリウムイソプロポキシライド等のアルカリ金属アルコキシライド；アンモニウム塩型アミンを交換基に持つ強塩基性のイオン交換樹脂等がある。これらの塩基性触媒の中でもアルカリ金属水酸化物と金属アルコキシライドが好ましく、中でも、水酸化ナトリウムあるいはナトリウムメトキシライドが特に好ましい。塩基性触媒の使用量は、アルコキシポリアルキレングリコール(1)に対して、0.01~20重量%、特に0.1~10重量%が好ましい。0.01重量%未満の量では触媒効果が充分発現されず、20重量%を超える量を使用しても不経済なだけである。塩基性触媒は、一度に仕込む方法、連続あるいは分割添加する方法が可能であるが、触媒表面が、系内で不活性化し、触媒作用が失活するのを防ぐ面では、連続あるいは分割添加するのが好ましい。

【0050】エステル交換反応は、回分、連続いずれによっても行ないうるが、例えば回分反応では内温を徐々に上げていき、許容温度に達してもアルキルアルコールが留出しなくなれば、反応の終結が確認される。そして、減圧下に原料の(メタ)アクリル酸エステルを留去し、目的のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)が得られる。

【0051】前記のごとき特定のエステル交換反応により得られた一般式(3)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)は、一般式(4)で示される(メタ)アクリル酸(塩)単量体(b)および必要によりこれらの単量体と共重合可能な単量体(c)とともに重合反応に供される。

【0052】共重合体(A)を得るには、重合開始剤を

用いて前記単量体成分を共重合させれば良い。共重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。

【0053】溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；等が挙げられる。原料単量体および得られる共重合体(A)の溶解性ならびに該共重合体(A)の使用時の便からは、水および炭素数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。その場合、炭素数1~4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が特に有効である。

【0054】水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の芳香族アゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0~120℃の範囲内で行なわれる。

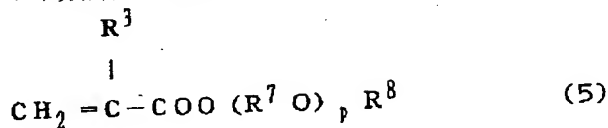
【0055】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等を用い、50~200℃の温度範囲内で行なわれる。

【0056】また、得られる重合体(A)の分子量調節のために、チオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、一般式 $HS-R^5-E$ 、(ただし、式中 R^5 は炭素数1~2のアルキル基を表わし、Eは-OH、-COOM^g、-COOR^gまたは-SO₃M^g基を表わし、M^gは水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わし、R^gは炭素数1~10のアルキル基を表わし、gは1~2の整数を表わす。)で表わされ、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオ

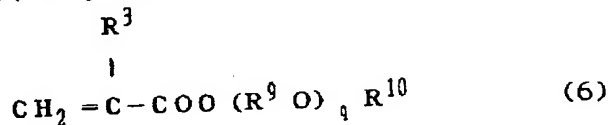
13

グリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0057】このようにして得られた重合体（A）は、そのままセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して得られる重合体塩（B）をセメント分散剤の主成分として



【0060】（ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 R^1 Oは炭素原子数2～4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R^8 は炭素原子数1～22、好ましくは1～15のアルキル基であり、またpはオキシアルキレ



【0062】（ただし、式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 R^0 Oは炭素原子数2～4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 R^1 は炭素原子数1～22、好ましくは1～15のアルキル基であり、またqはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、4～100、好ましくは11～100の整数を表わし、 $p \neq q$ かつ $q - p \geq 3$ である。）で示される第2のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート（ a^1 ）との混合物であつてもよい。

【0063】このような第1のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート（ a^1 ）と第2のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート（ a^2 ）との混合物を製造するには、これらの第1および第2のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート（ a^1 ）および（ a^2 ）を別々にエステル交換反応により製造してもよいが、別法としては、それぞれ相当するアルコキシポリアルキレングリコールの混合物と、一般式（2）で示される（メタ）アクリル酸エステルとのエステル交換反応により製造してもよく、特に後者の方法は工業的に安価の製造方法を提供できる。

【0064】この場合、第1のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート（a¹）と第2

用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属および二価金属の水酸化物、塩化物および炭素塩等の無機物；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

【0058】また、一般式(3)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)としては、一般式(5)

[0 0 5 9]

【化 1 9】

ン基の平均付加モル数であり、1～97、好ましくは1～110の整数を表わす。)で示される第1のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a¹)と、一般式(6)

[0 0 6 1]

【化20】

のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート（a²）との重量比は5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10である。

【0065】一般式(5)で表わされるアルコキシポリ
アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート
(a¹)としては、例えば、メトキシ(ポリ)エチレン
グリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポ
リ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、
メトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アク
リレート、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポ
リ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、
メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレン
グリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポ
リ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール
モノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレン
グリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチ
レングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ
(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレー
ト、エトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノ(メ
タ)アクリレート、エトキシ(ポリ)ブチレングリコー
ルモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレ
ングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(エ
タ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコー
ル(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレー
ト、エトキシ(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブ

チレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が例示される。アルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(a)は、その側鎖の短鎖アルコキシポリアルキレングリコールに疎水性を有することが重要である。

【0066】また、共重合のし易さの面からは、側鎖はエチレングリコール単位が多く含まれているのが好ましい。したがって、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a¹)としては、平均付加モル数mが1~97、好ましくは1~10の(アルコキシ)(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0067】本発明で用いられる長鎖アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート系単量体(a²)は前記一般式(6)で示されるものであり、例えばメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどが例示される。

【0068】高い減水性を得るためには、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a¹)の平均付加モル数4~100のアルコキシポリアルキレングリコール鎖による立体反発と親水性でセメント粒子を分散させることが重要である。そのためには、ポリアルキレングリコール鎖にはオキシエチレン基が多く導入されることが好ましく、ポリエチレングリコール鎖が最も好ましい。アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(a²)のアルキレングリコール鎖の平均付加モル数nは4~100、好ましくは11~100である。

【0069】カルボン酸系単量体(b)は、前記一般式(4)で示されるものである。単量体(b)の例としては、アクリル酸、メタクリル酸ならびにこれらの酸の一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0070】単量体(c)は、単量体(a)および(b)と共重合可能な単量体である。単量体(c)の例

としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；これらのジカルボン酸類とHO(R¹¹O), R¹²(ただし、R¹¹Oは炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、rはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1から100の整数を表わし、R¹²は水素または炭素数1~22、好ましくは1~15のアルキル基を表わす。)で表わされるアルコールとのモノエステルあるいはジエステル類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アルモニウム塩、有機アミン塩類；スチレン、α-メチルスチレン等の芳香族ビニル類；炭素数1~18、好ましくは1~15の脂肪族アルコールあるいはベンジルアルコール等のフェニル基含有アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0071】また、本発明のセメント分散剤として用いられる重合体(A)および/または重合体塩(B)の重量平均分子量としては、500~500,000、特に5,000~300,000の範囲とすることが好ましい。重量平均分子量が500未満では、セメント分散剤の減水性能が低下するために好ましくない。一方、500,000を越える分子量では、セメント分散剤の減水性能、スランプロス防止能が低下するために好ましくない。

【0072】さらに上記セメント分散剤には、従来公知のナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびリグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤を配合してもよいことはもちろんである。

【0073】また、従来公知のセメント分散剤の他に、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を配合することができる。

【0074】このようにして得られる重合体を主成分とするセメント分散剤は、少なくともセメントおよび水よりなるセメント組成物に配合することによりセメントの分散を促進する。

【0075】本発明のセメント分散剤は、ポルトランド

セメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは、石膏などのセメント以外の水硬材料などに用いることができる。

【0076】本発明において使用されるセメント分散剤は、従来のセメント分散剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮する。たとえば水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.01~1.0%、好ましくは0.02~0.5%となる比率の量を練り混ぜの際に添加すればよい。この添加により高減水率の達成、スランプロス防止性能の向上、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果がもたらされる。添加量が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に1.0%を越える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0077】本発明によるセメント組成物は、上記セメント分散剤、セメントおよび水よりなるものである。本発明のセメント組成物は、該セメント組成物1^mあたりのセメント使用量、単位水量にはとりたてて制限はないが、単位水量120~185kg/^m、水/セメント重量比=0.15~0.7、好ましくは単位水量120~175kg/^m、水/セメント重量比=0.2~0.5%が推奨される。該セメント組成物には、さらに必要により砂、砂利等の骨材が配合される。

【0078】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。なお、例中、特にことわりのない限り、%は重量%を、また、部は重量部を表わすものとする。

【0079】実施例1

塩基性触媒存在下のエステル交換反応によるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)の合成

300mlのセパラブルフラスコに温度計、攪拌機およびラシヒリングを充填した充填塔を設け、還流比を任意に変えられるようにした。上記充填塔に、メチルメタクリレート606g、メトキシポリエチレングリコール(オキシエチレン基の平均付加モル数:10モル)408g、重合禁止剤としてフェノチアジン0.12gを仕込み、塔頂温度が50℃に達したときに49%濃度の水酸化ナトリウム2.65gを1時間30分かけて滴下した。減圧下にメタノール-メチルメタクリレート共沸物を留去し、目的のメトキシポリエチレングリコールモノ

メタクリレート(1)467gを単離した。反応は3時間で終了した。収率99%以上。また、副生するポリエチレングリコールジメタクリレートは、得られたメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートに対して0.1%以下であった。結果を表1に示す。

【0080】実施例2

メトキシポリエチレングリコール(オキシエチレン基の平均付加モル数:10モル)408gの代わりに、メトキシポリエチレングリコール(オキシエチレン基の平均付加モル数:10モル)69gとメトキシポリエチレングリコール(オキシエチレン基の平均付加モル数:25モル)206gを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行ない、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの混合物(2)を得た。結果を表1に示す。

【0081】比較例1

酸触媒存在下のエステル化反応によるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)の合成

300mlのセパラブルフラスコに温度計、攪拌機および水分離器を設け、反応生成水を分離できるようにした。上記反応装置に、メタクリル酸805.5g、メトキシポリエチレングリコール(オキシエチレン基の平均付加モル数:10モル)1657.8g、酸触媒として硫酸49.3g、重合禁止剤としてフェノチアジン0.49g、溶媒としてシクロヘキサン73.9gを仕込み、攪拌しながら加熱した。常圧下にシクロヘキサン-水共沸物を留出させ、反応生成水を分離器で除去しながらシクロヘキサンを還流させた。反応は25時間で終了した。反応後、常圧下に、シクロヘキサンおよび過剰のメタクリル酸を留去し、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(3)1858.6gを単離した。収率98%。副生するポリエチレングリコールジメタクリレートは、得られたメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートに対して12.0%であった。結果を表1に示す。

【0082】比較例2

酸触媒としての硫酸の代わりに、パラトルエンスルホン酸218.2gを使用した以外は、比較例1と同様の操作を行ない、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(4)を得た。結果を表1に示す。

【0083】

【表1】

	得られたメトキシポリ エチレングリコールモノ(メタ)ア クリレート系単量体 (a)	反応組成			反応結果		
		メトキシポリエチレングリコール	(メタ)アクリル酸エステル 或いは (メタ)アクリ ル酸	触媒	時間 (hr)	反応率 (%)	架橋成分 (%)
実施例 1	メトキシポリエチレングリコール モノメタクリレート (1)	PGM-10 (408g)	メタクリル酸メチル (606g)	水酸化ナトリウム (1.3g)	3	99	<0.1
実施例 2	メトキシポリエチレングリコール モノメタクリレート混合物 (2)	PGM-10 (69g) PGM-25 (206g)	メタクリル酸メチル (230g)	水酸化ナトリウム (1.1g)	3	99	<0.1
比較例 1	メトキシポリエチレングリコール モノメタクリレート (3)	PGM-10 (1657.8g)	メタクリル酸 (805.5 g)	硫酸 (49.3g)	25	98	12.0
比較例 2	メトキシポリエチレングリコール モノメタクリレート (4)	PGM-10 (1657.8g)	メタクリル酸 (805.5 g)	パラトキシベンズ酸 (218.2g)	25	99	14.6

PGM-10: メトキシポリエチレングリコール (オキシエチレン基の平均付加モル数: 10 モル)

PGM-25: メトキシポリエチレングリコール (オキシエチレン基の平均付加モル数: 25 モル)

【0084】実施例 3

本発明のセメント分散剤 (1) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 195 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素で置換し、窒素雰囲気下で 95℃まで加熱した。次に、実施例 1 で得られたメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (1) 47.4 g、メタクリル酸 12.6 g、水 15 g を混合した単量体水溶液と 1.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 2.4 g をそれぞれ 4 時間で滴下し、滴下終了後、さらに 1.5% 過硫酸アンモニウム 6 g を 1 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 95℃に温度を維持して重合反応を完結させた。重量平均分子量 36000 の重合体からなる本発明のセメント分散剤 (1) を得た。結果を表 2 に示す。

【0085】実施例 4

本発明のセメント分散剤 (2) の製造

20 実施例 1 で得られたメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (1) の代わりに、実施例 2 で得られたメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの混合物 (2) を用いた以外は、実施例 3 と同様の操作を行ない本発明のセメント分散剤 (2) を得た。結果を表 2 に示す。

【0086】比較例 3 および 4

比較セメント分散剤 (1) および (2) の製造

30 実施例 1 で得られたメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (1) の代わりに、比較例 1 および 2 で得られたメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (3) および (4) を用いた以外は、実施例 3 と同様の操作を行ない比較セメント分散剤 (1) および (2) を得た。結果を表 2 に示す。

【0087】

【表 2】

	セメント分散剤	配合組成				重合温度 (℃)	重量平均分子量
		仕込み水 (g)	メタキシポリアルキレングリコールモノメタクリレート (a)	メタキシポリアルキレングリコールモノメタクリレート (b) (g)	1.5%APS 水溶液(g)		
実施例 3	本発明のセメント分散剤(1)	195	メタキシポリアルキレングリコールモノメタクリレート (1) 47.4	12.6	30	95	36,000
実施例 4	本発明のセメント分散剤(2)	195	メタキシポリアルキレングリコールモノメタクリレート (2-1) (n=10) 19.0	メタキシポリアルキレングリコールモノメタクリレート (2-2) (n=25) 34.4	24	95	25,000
比較例 3	比較セメント分散剤 (1)	195	メタキシポリアルキレングリコールモノメタクリレート (3) 47.4	12.6	30	95	35,700
比較例 4	比較セメント分散剤 (2)	195	メタキシポリアルキレングリコールモノメタクリレート (4) 47.4	12.6	30	95	32,200

【0088】実施例5および比較例6～7

コンクリート試験

セメントとして普通ポルトランドセメント（秩父小野田セメント：比重3.16）、細骨材として大井川水系産 20
陸砂（比重2.62、FM2.71）、粗骨材として青
梅産硬質砂岩碎石（比重2.64、MS20mm）を用
いた。セメント分散剤としては、本発明のセメント分散
剤（1）（実施例5）および比較セメント分散剤

（1）、（2）（比較例6、7）を用いた。コンクリー

トの配合条件は、単位セメント量 320 kg/m^3 、単位
水量 165 kg/m^3 および細骨材率47%である。

【0089】上記の条件下に、コンクリートを製造し、
スランブ、空気量の測定はすべて日本工業規格（JIS
A 1101、1128）に準拠して行なった。結果
を表3に示す。

【0090】

【表3】

	用いた分散剤	添加量 (重量%/セメント)	スランブ (cm) 空気量 (容量%)		
			直後	30分後	60分後
実施例 5	本発明のセメント分散剤(1)	0.09	18.0	13.5	9.0
			6.4	4.8	4.2
比較例 6	比較セメント分散剤 (1)	0.21	17.5	13.5	9.0
			7.0	4.9	4.4
比較例 7	比較セメント分散剤 (2)	0.18	19.0	16.0	14.0
			8.9	8.9	4.8

【0091】実施例5と比較例6～7の添加量を比較し
てみると、比較例6～7が0.21%、0.18%であ 40
るのに対して、実施例5では0.09%と非常に低添加
量でよいことがわかる。また、コンクリート製造直後の
空気量を比較してみると、比較例6～7ではそれぞれ
7.0%および8.9%であるのに対して実施例5では
6.4%と空気連行性を低減できることがわかる。

【0092】その理由としては、実施例1のエステル交
換反応で製造したメタキシポリアルキレングリコールモ
ノメタクリレート（1）には架橋成分が0.1%以下
と非常に少ないのに対して、比較例1～2のエステル化 50
法で製造したメタキシポリアルキレングリコールモノメ

タクリレート（3）および（4）にはそれぞれ架橋成分
が12.0%および14.6%と多いことに起因すると
推測される。

【0093】エステル交換反応で得られた単量体を用い
ることにより添加量および空気連行性を低減することが
できる。

【0094】実施例6～7、比較例8～9

モルタル試験

本発明のセメント分散剤（1）および（2）（実施例6
および7）および比較セメント分散剤（1）および
（2）（比較例8および9）をそれぞれ添加したモルタ
ルフロー値および空気量を測定した。試験に使用した材

料およびモルタル配合は、秩父小野田普通ポルトランドセメント 400 g、豊浦標準砂 800 g、本発明あるいは比較セメント分散剤を含む水 240 g である。

【0095】モルタルはモルタルミキサーを用いた機械練りで調製した。調製したモルタルを、直径 55 mm、高さ 55 mm の中空円筒に詰める。つぎに、円筒を垂直

に持ち上げ、その後テーブルに広がったモルタルの直径を 2 方向について測定し、この平均をフロー値とした。空気量はモルタルの重量と容量から算出した。結果を表 4 に示す。

【0096】

【表 4】

	用いた分散剤	添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)	空気量 (容量%)
実施例 5	本発明のセメント分散剤 (1)	0.15	96	15.5
実施例 6	本発明のセメント分散剤 (2)	0.13	95	16.0
比較例 7	比較セメント分散剤 (1)	0.9	86	18.1
比較例 8	比較セメント分散剤 (2)	0.9	83	19.7

【0097】

【発明の効果】本発明によれば、優れた減水性能を維持しながら、過大な空気連行性を制御できるセメント分散剤、セメントの分散方法およびセメント組成物を提供することができる。

【0098】また、本発明によるセメント分散剤は、アルコキシポリアルキレングリコールと (メタ) アクリル

酸エステルとを、塩基性触媒の存在下にエステル交換反応に供して得られるアルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体および (メタ) アクリル酸 (塩) 単量体、さらに必要によりその他の共重合性単量体を重合して得られるものであるから極めて安価である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

28/02

C08F220/06

220/28

290/06

// C04B103:40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

28/02

C08F220/06

220/28

290/06

MLR

MML

MRS

(72) 発明者 岩井 正吾

神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 流 浩一郎

神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 田原 秀行

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

THIS PAGE BLANK (USPTO)